

УДК 677-19.001.5

В.Г. РЕЗАНОВА, Н.М. РЕЗАНОВА
Київський національний університет технологій та дизайну**РОЗРОБКА ПРОГРАМНОГО ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ РЕОЛОГІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК РОЗПЛАВІВ ПОЛІМЕРІВ**

Вперше в середовищі Delphi мовою Object Pascal розроблено програмне забезпечення для визначення основних реологічних характеристик розплавів полімерів та представлення в'язкісних властивостей неньютонівських рідин у графічному вигляді. Зсувову течію розплавів полімерів вивчали на капілярному віскозиметрі постійного тиску марки МВ-2. Дослідження проводили на вихідному поліпропілені за модифікованою нанодобавкою. Розрахунок параметрів течії розплавів здійснювали з використанням загальноприйнятої методики для неньютонівських систем. Визначення матеріальних функцій для полімерних рідин в конкретних умовах їх течії за допомогою створеної програми значно спрощує та скорочує тривалість обробки результатів експериментальних досліджень. Встановлені реологічні характеристики дозволяють правильно вибрати технологічні параметри переробки модифікованих полімерів, в тому числі і у волокна та нитки, а також можуть бути використані при проектуванні нового обладнання для їх виробництва.

Ключові слова: програмне забезпечення, розплави полімерів, в'язкість, режим течії

V.G. REZANOVA, N.M. REZANOVA
Kyiv National University of Technology and Design**DEVELOPMENT OF SOFTWARE FOR DETERMINATION OF RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS OF POLYMERIAL DISCHARGES**

For the first time in the Delphi environment by Object Pascal the software to determine main rheological characteristics of polymer melts and the presentation of the viscosity properties of non-Newtonian fluids in graphical form was developed. The shear flow of polymer melts was studied on a capillary viscometer of constant pressure of the mark MB-2. The studies were carried out on the original polypropylene and modified with nano-additive. The calculation of the flow parameters of the melts was carried out using the conventional method for the non-Newtonian systems. Determination of material functions for polymeric fluids under specific conditions of their flow through the created program greatly simplifies and reduces the time of processing of the results of experimental research. The established rheological characteristics allow us to select correctly the technological parameters of the processing of modified polymers, including fibers and threads, and can also be used in the design of new equipment for their producing.

Keywords: software, polymer melt, viscosity, flow regime.

Вступ

Протягом тривалого часу полімерні матеріали використовуються в багатьох сферах життєдіяльності, проте в останні 20 років попит на них різко виріс та розширились галузі застосування від побутових товарів (тканин, текстилю, трикотажу, упаковки, біомедичних продуктів) до високотехнологічної продукції (аерокосмічної і військової техніки). Це зумовлено рядом їх переваг перед іншими матеріалами (термо- і корозійна стійкість, невелика вага в поєднанні з високими механічними характеристиками, низька собівартість), а також значний технологічний прорив у розробці методів надання нових унікальних властивостей полімерним виробам. Серед них найбільш ефективним є введення нанодобавок в розплав полімеру в процесі його переробки. Використання речовин в наностані дозволяє ефективно вирішувати проблеми підвищення міцності, пружності, надання негорючості, унікальних триботехнічних, електричних, магнітних, оптичних сорбційних, антимікробних властивостей синтетичним волокнам і ниткам та виробам на їх основі [1, 2]. Як нанонаповнювачі широко використовуються шаруваті силікати, одно- і багаточарові вуглецеві нанотрубки, наночастинки (НЧ) металів та їх оксидів, кремнеземи, детонаційні наноалмази, біфункціональні добавки тощо [3]. Властивості нанонаповнених композитів визначаються рядом факторів – характеристиками полімерної матриці, розміром частинок нанодобавки, їх формою, орієнтацією та взаємним розміщенням. Значний вплив на реологічні показники має взаємодія між наповнювачем і полімером на молекулярному рівні, яка може приводити для підвищення або зниження в'язкості розплавів таких систем.

Постановка завдання

Особливістю переробки полімерів у вироби є необхідність їх переводу у в'язко-текучий стан з метою надання необхідної форми. Відомо, що в основі класичної гідромеханіки лежить модель в'язкої рідини Ньютона, згідно з якою напруження зсуву (τ) прямо пропорційна швидкості деформації ($\dot{\gamma}$): $\tau = \eta \dot{\gamma}$, де коефіцієнт пропорційності η називають в'язкістю. Для розплавів високомолекулярних сполук характерною є так звана аномалія в'язкості, тобто відхилення від вказаного закону Ньютона, яка пов'язана з внутрішньою структурою розплавів полімерів. Характер течії таких систем підпорядковується ступеневому закону:

$$\tau = \eta \dot{\gamma}^n, \quad (1)$$

де n – ступінь відхилення від ньютонівської течії

З огляду на це, доцільним є вивчення реологічної поведінки вихідних та модифікованих розплавів полімерів з метою встановлення основних закономірностей їх течії як чинника, що впливає на технологічні параметри переробки. Серед різних властивостей полімерних систем у в'язко-текучому стані важливою в практичному відношенні є ефективна в'язкість. Для дослідження реологічних характеристик розплавів

полімерів використовують капілярні віскозиметри постійного тиску, оскільки в них течія відбувається за зсувним механізмом, як і у технологічному обладнанні для їх переробки [4]. Розрахунок параметрів течії розплавів полімерів та представлення одержаних результатів у графічному вигляді є достатньо трудомістким та потребує значних затрат часу [5].

Мета роботи – створення програмного забезпечення для обробки експериментальних даних щодо визначення величини ефективної в'язкості розплавів полімерів, характеру течії та графічного зображення результатів дослідження.

Результати досліджень

Програмне забезпечення розробляли в середовищі Delphi мовою Object Pascal [6, 7, 8]. Для проведення експериментальних досліджень використовували вихідний поліпропілен (ПП) та модифікований нанодобавкою срібло/оксид алюмінію ($\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$) в кількості (0,1÷3,0) мас. %. Реологічні характеристики досліджуваних розплавів полімерних систем вивчали за допомогою капілярного віскозиметра марки МВ-2. Течія розплаву через капіляр відбувається за рахунок перепаду тисків між його кінцями:

$$\Delta P = \frac{P}{F}, \quad (2)$$

де P – маса поршня, рамки і навантажувальних дисків та зусилля пружини індикатора;
 F – площа поршня.

Обробку експериментальних результатів здійснювали з використанням загальноприйнятої методики для неньютонівських систем [5]. Напругу зсуву на стінці капіляру визначали за рівнянням:

$$\tau = \frac{\Delta P \cdot r}{2L},$$

$$\tau = \frac{4r \cdot P}{\pi \cdot d_n^2 \cdot 2L} = K_1 \cdot P, \quad (3)$$

де r , L – радіус і довжина капіляру відповідно;

d_n – діаметр поршня;

K_1 – постійна величина для даного капіляру, яка залежить від його діаметра і довжини.

Для спрощення розрахунків рівняння (3) переводили в логарифмічну систему:

$$\lg \tau = \lg K_1 + \lg P \quad (4)$$

Швидкість зсуву залежить від об'ємної швидкості витікання розплаву із капіляру (Q) і розраховується за формулою:

$$D = \frac{Q}{\pi r^3}, \quad (5)$$

$$Q = \frac{S \cdot \pi \cdot d_n^2}{4t}, \quad (6)$$

де S – переміщення поршня під дією перепаду тиску, заміряне по індикатору;

t – час, за який здійснюється переміщення поршня.

В логарифмічній системі рівняння (6) матиме вигляд:

$$\lg D = \lg K_2 + \lg \left(\frac{S}{t} \right), \quad (7)$$

де K_2 – стала величина для даного капіляру

Величина швидкості зсуву, визначена за рівнянням (7), є орієнтовною, оскільки не враховує вхідних явищ, що мають місце при переході із широкого резервуару віскозиметра у вузький капіляр, тому на вході в нього за течії полімерного розплаву виникає перепад тиску, який значно більший, ніж для неньютонівських рідин [4]. Втрати тиску на вході в капіляр обумовлені перепадом тиску, що виникає в результаті східної течії, перебудовою профілю швидкостей потоку та здатністю розплаву полімеру накопичувати пружну енергію. Вказані втрати враховуються поправкою Вайсенберга-Рабіновича [5]. Для цього за даними рівняння (7) будується допоміжна крива течії, що зв'язує напругу із градієнтом швидкості зсуву на стінці капіляру. З неї розраховують режим течії як тангенс кута нахилу дотичної в даній точці кривої:

$$n = \frac{\Delta \lg D}{\Delta \lg \tau} \quad (8)$$

Програмне зображення допоміжної кривої течії наведено на рис. 1.

Дана крива описує сукупність сталих режимів течії з різними швидкостями і напругами зсуву. Типова крива течії для неньютонівської рідини має S – подібну форму. За достатньо низьких та високих значень швидкостей і напруг зсуву ці величини пов'язані між собою прямопропорційною залежністю. Середня ділянка кривої течії неньютонівської рідини називається «структурною», кожна точка якої відповідає стану динамічної рівноваги між процесами руйнування і відновлення структури розплаву.

Для одержання істинної кривої течії та розрахунку величини в'язкості допоміжну криву течії умовно розділяють на дві частини: одна відповідає найбільшій неньютонівській в'язкості, а друга – «структурній» ділянці, а потім для них розраховують середнє значення показника n_{cp} . З урахуванням

поправки Вайсенберга-Рабіновича швидкість зсуву визначають за формулою:

$$\gamma = \frac{(n_{cp} + 3) \cdot Q}{\pi \cdot r^3} \quad \text{або} \quad \gamma = (n_{cp} + 3) \cdot D \quad (9)$$

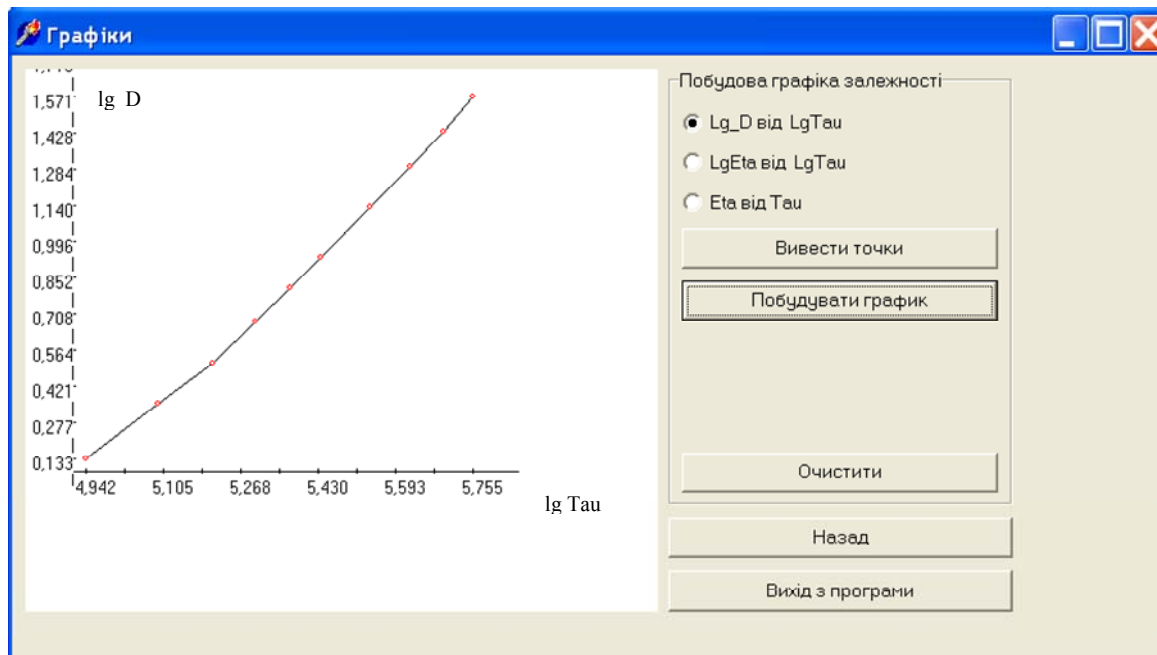


Рис. 1. Програмне зображення допоміжної кривої течії

В логарифмічній системі рівняння (9) матиме вигляд:

$$\lg \gamma = \lg(n + 3) + \lg D \quad (10)$$

Величина в'язкості розраховується за рівнянням:

$$\lg \eta = \lg \tau - \lg D \quad (11)$$

Результати обробки експериментальних даних щодо течії розплаву поліпропілену, модифікованого 1,0 мас. % $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, за допомогою створеної програми представлені на рис. 2.

В'язкість з урахуванням розриву по n										
N	tcp	S	LgTau	S/tcp	Lg_D	n	n _{cp}	LgGamma	LgEta	Eta
1	5.1	50	5.7553	0.0098039	1.5714	2.2770		2.2673	3.4880	3076.2
2	5.6	40	5.6949	0.0071429	1.4339	1.9660		2.1298	3.5651	3674.0
3	5.8	30	5.6236	0.0051724	1.2937	1.9333	1.96461	1.9896	3.6340	4305.5
4	5.6	20	5.5404	0.0035714	1.1328	1.9207		1.8287	3.7117	5148.4
5	6.7	15	5.4348	0.0022388	0.9300	1.8915		1.6259	3.8089	6440.2
6	5.9	10	5.3709	0.0016949	0.8091	1.7992		1.5050	3.8659	7342.9
7	4.0	5	5.2974	0.0012500	0.6769	1.8758		1.3322	3.9652	9230.7
8	4.7	4	5.2084	0.0008511	0.5100	1.4010	1.52121	1.1652	4.0432	11045.4
9	5.1	3	5.0939	0.0005882	0.3496	1.4295		1.0048	4.0891	12277.0
10	5.6	2	4.9423	0.0003571	0.1328	1.3786		0.7881	4.1542	14262.7

Рис. 2. Матеріальні функції процесу течії розплаву ПП+1,0 мас. % $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, розраховані за допомогою створеної програми

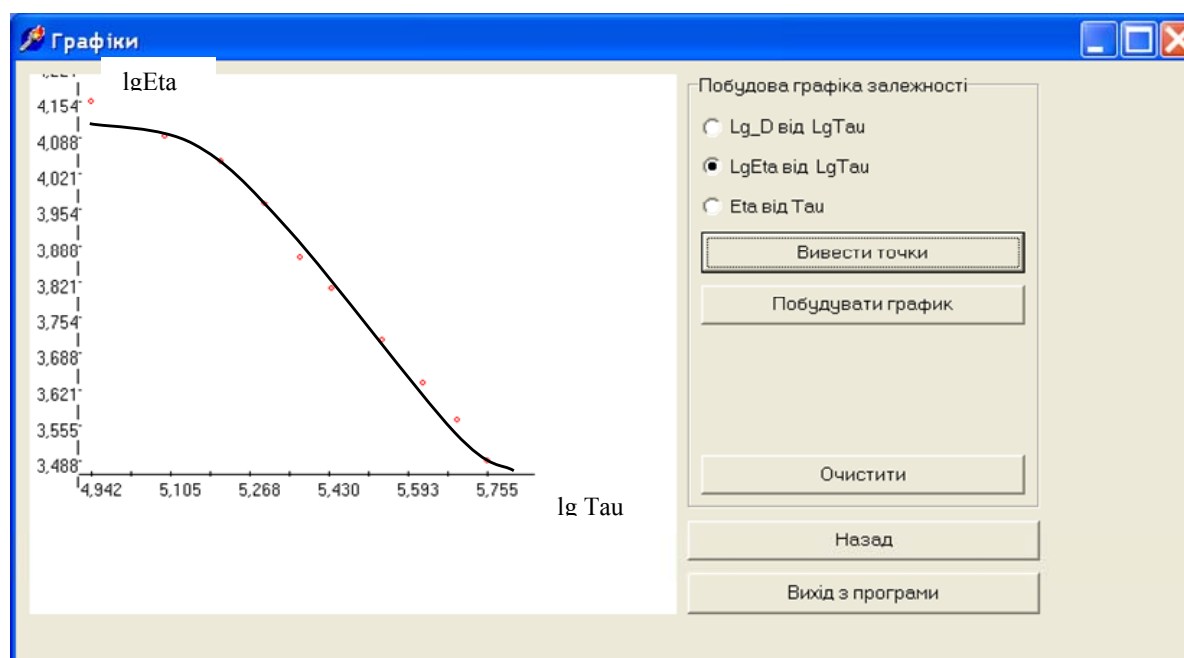
Розроблене програмне забезпечення дозволяє представити у графічному вигляді істинну криву течії $\lg \gamma = f(\lg \tau)$, а також залежності η від напруги і швидкості зсуву. На рис. 3 наведена функція $\lg \eta = f(\lg \tau)$ для розплаву поліпропілену, наповненого 1,0 мас. % $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Вплив вмісту нанодобавки срібло/оксид алюмінію на параметри течії розплаву поліпропілену, розраховані за допомогою розробленої програми, наведені в таблиці.

Таблиця 1

Реологічні властивості розплавів вихідного та модифікованого поліпропілену

Параметри течії	Концентрація нанодобавки, мас. %				
	0	0,1	0,5	1,0	3,0
в'язкість, Па*с	260	290	300	310	350
режим течії	2,1	2,0	2,0	1,9	1,9

Рис. 3. Програмне зображення залежності $\lg \eta = f(\lg \tau)$

Одержані результати свідчать, що з введенням нанодобавки в'язкість розплавів поліпропілену закономірно зростає, тобто проявляється ефект наповнення твердою речовиною. Характер течії вихідного та модифікованих розплавів поліпропілену підпорядковується ступеневому закону, а ступінь відхилення від ньютонівської течії дещо зменшується з ростом вмісту наповнювача. При цьому поліпропілен, модифікований нанодобавкою $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, стабільно переробляється на існуючому технологічному обладнанні у волокна і нитки. Отримані нанопоповнені нитки мають покращені механічні властивості та проявляють антимікробну дію.

Висновки

Розроблено програмне забезпечення в середовищі Delphi мовою Object Pascal для обробки експериментальних результатів дослідження реологічних властивостей розплавів полімерів методом капілярної віскозиметрії. Показано, що створена програма дозволяє розрахувати в'язкість та режим течії розплавів, а також представити результати у вигляді графічних зображень кривої течії і залежності в'язкості від напруги та швидкості зсуву. Одержані дані, визначені за різних температур і складу полімерних систем, дають важливу інформацію щодо морфології та структурних перетворень розплавів полімерів. Розроблена програма дозволяє суттєво скоротити термін і спростити процес обробки експериментальних результатів, а також вибрати технологічні параметри переробки в залежності від реологічних характеристик розплавів.

Література

1. Геллер В.Э. О возможности получения нанокompозитных текстильных нитей / В.Э. Геллер // Химические волокна. – 2013. – № 1. – С. 3–9.
2. Rezanova N.M. The influence of nano-additives on the formation of matrix-fibrillar structure in the polymer mixture melts and on the properties of complex threads / N.M. Rezanova, V.G. Rezanova, V.P. Plavan, O.O. Viltsaniuk // Vlákna a textil (Bratislava, Slovak Republic). – 2017. – № 2. – P. 37–42.
3. Герасин В.А. Новые подходы к созданию гибридных полимерных нанокompозитов: от конструкционных материалов к высокотехнологичным применениям / В.А. Герасин, Е.М. Антипов, В.В. Карбушев, В.Г. Куличихин, Р.В. Тальрозе, Я.В. Кудравцев // Успехи химии. – 2013. – Т. 82, № 4. – С. 303–332.
4. Хан Ч.Д. Реология в процессах переработки полимеров / Хан Ч.Д. ; перевод с англ. ; под ред. Г.В. Виноградова, М.Л. Фридмана. – М. : Химия, 1979. – 368 с.
5. Малкин А.Я. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения / А.Я. Малкин, А.Е. Чалых. – М. : Химия, 1985. – 257 с.

6. Фленов М. Библия Delphi / Фленов М. – 3-е изд. – СПб : БХВ-Петербург, 2012. – 688 с.
7. Осипов Д. Л. Delphi. Программирование для Windows, OS X, iOS и Android / Д. Л. Осипов. – СПб : БХВ-Петербург, 2014. – 464 с.
8. Пестриков В. Delphi на примерах / Пестриков В., Маслобоев А. – СПб : БХВ-Петербург, 2012. – 496 с.

References

1. Geller V.E. O vozmozhnosti polucheniya nanokompozitnykh tekstilnykh nitey [On the possibility of obtaining nanocomposite textile threads] // Khimicheskie volokna №1, 2013. – s. 3-9. [in Russian]
2. Rezanova N.M., Rezanova V.G., Plavan V.P., Vitsaniuk O.O. The influence of nano-additives on the formation of matrix-fibrillar structure in the polymer mixture melts and on the properties of complex threads // Vlákna a textil (Bratislava, Slovak Republic) - №2, 2017. - p. 37-42
3. Gerasin V.A., Antipov E.M., Kulichikhin V.G., Talroze R.V., Kudravytsev Y.V. Novye podhody k sozdaniyu gibridnykh polimernykh nanokompozitov ot konstruktsionnykh materialov k vysokotekhnologichnym primeneniym [New approaches to creating hybrid polymer nanocomposites: from structural materials to high-tech applications] // Uspehi himii. – 2013. T.82, №4. – s. 303-332. [in Russian]
4. Han C.D. Reologiya v protsessah pererabotki polimerov [Rheology in the Processes of Polymer Processing] / perevod s angl. Pod red. G.V. Vinogradova, M.L. Fridmana. M.: Himia. – 1979. – 368 s. [in Russian]
5. Malkin A.Y., Chalikh A.E. Diffusia i v'язkost polimerov. Metody izmereniya. [Diffusion and viscosity of polymers. Methods of measurement] // M.: Himia. – 1979. – 368 s. [in Russian]
6. Flenov M. Biblia Delphi (3-e izdanie) [The Delphi Bible (3rd edition)] // SPb.: BHV-Peterburg, 2012 – 688 s. [in Russian]
7. Osipov D.L. Delphi. Programirovaniye dlia Windows, OS X, iOS i Android [Programming for Windows, OS X, iOS and Android] // SPb.: BHV-Peterburg, - 2014. – 464 s. [in Russian]
8. Pestrikov V., Masloboev A. Delphi na primerah [Delphi on examples] // SPb.: BHV-Peterburg, 2012 – 496 s. [in Russian]

Рецензія/Peer review : 11.6.2018 р.

Надрукована/Printed : 21.9.2018 р.
Рецензент: д.т.н., проф. Чупринка В.І.